ANIONIC CHARGE TYPE SEMITRANSPARENT COMPOSITE MEMBRANE

Publication number: JP4317732 (A) Publication date: 1992-11-09

Inventor(s):

KATAYAMA SHINTARO +

Applicant(s):

TOKUYAMA SODA KK +

Classification:

- international:

B01D71/52; B01D71/82; B01D71/00; (IPC1-7): B01D71/52; B01D71/82

- European:

Application number: JP19910085153 19910417 Priority number(s): JP19910085153 19910417

Abstract of JP 4317732 (A)

PURPOSE:To obtain a composite membrane excellent in fractionating performance over a medium- to low-molecular weight range by forming a thin layer of sulfonation product of polyaryl ether ketone having a specific repeating unit on the surface of a porous membrane having an anisotropic structure. CONSTITUTION: The sulfonation product of the polyaryl ether ketone having the repeating unit represented by the structural formula is dissolved in an org. solvent such as methyl alcohol and ethyl alcohol to prepare a membrane forming solution. A porous membrane having an anisotropic structure is immersed in an aq. solution of the filler consisting of a water-soluble, and involatile org. compound such as ethylene glycol, diethylene glycol and glycerol to replace the water contained in the membrane with the filler. By the subsequent evaporation and drying, the porous membrane treated with the filler is obtained. After coating the porous membrane having the anisotropic structure with the aforesaid membrane forming solution, the solution is evaporated to obtain an anionic charge type semitransparent composite membrane. The composite membrane thus obtained is extremely effective for separating biological substance such as protein, peptide and amino acid.

Data supplied from the espacenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-317732

(43)公開日 平成4年(1992)11月9日

(51) Int.Cl.5 識別記号 庁内整理番号 技術表示箇所 B01D 71/52 8822-4D 伊萨克 "理由大场。"《张莉哲》"""""在大师中打"的原在异分 Te 71/82 1 = 1 1 - 5 0 0 a 1 8822 - 4D 1 1 1 1 1 1 中。由民海区南京建筑中非社工十二个地质等中水路。是 實際關係數十四級第二十二 學可以所謂發表了自己性學都能發展的學者做過多行為。 開闢 "其人"要某些问题注题自由和《光线》多点的地 生态各位的 医特殊性龈 医格特内特特氏 网络鼠鼠形形 審査請求 未請求 請求項の数1(全 10 頁) (21)出願番号 (21) 特顯平3-85153 (21) (21) (21) (71)出願人 000003182 (多)的数数多数数点等为的对比较少的 徳山曹遠株式会社 (22)出願日 / 自然的學平成 3年(1991) 4月17日 (22)出願日 / 自然的學學 (1991) 4月17日 (22) 山口県徳山市御影町1番1号 医蜂巢病毒素质线管原因 医垂涎 医抗原物 医自我性心 (72)発明者。片山《僧太郎》 二四周 544 577 578 587 日 587 计数点支柱工作电路校验 经共产业 电声音法操簧 山口原徳山市御影町1番1号 徳山曹達株 3 3 3 · 斯斯特特洛斯斯特人名克莱克 1、128 **式会社内** 子等型製造 (発起) 参照 いかす過去し時 医性小性性囊肿 "好,这样禁止,不是缺乏 人员特别基础的内容有精进铁路 人名英威尔比 医性动脉电线 5.使称原则一定。5.如 4. 。 计编数 "这样会政治的"是

(54) 【発明の名称】 アニオン荷電型半透性複合膜 いこれでは ここに 1995

(67)【要約】 *【構成】 異方性構造を有する多孔質膜の表面に、下記 * 【目的】 中低分子量の領域で且つイオン性の物質に対 式(A)の繰り返し単位して分画性に優れ、透水性、耐久性も良好な半透性複合 【化1】 膜を提供する。 *

(但し、Phはパラフェニレン基)

を有するポリアリールエーテルケトンのスルホン化物か である。 らなる薄層を形成させたアニオン荷電型の半透性複合膜

[編成日出版世界的報告》。[[編成]

 1 実施を必要の必要をよりまました。となるのではある。これを必要をはないません。となるをはない。これでは、またいたでは、または、またはない。これは、またはなるでは、またない。これは、またななない。またはなるで、またには、またななない。またはなるで、また、は、なななるで、また。これに、またななない。また、これにはなるで、また。

1

異方性構造を有する多孔質膜の表面に、*

Production of Co.

【特許讃求の範囲】

【請求項1】

*下記式(A)の繰り返し単位A

(化11

-O-Ph-O-Ph-C-Ph-

(A)

を有するポリアリールエーテルケトンのスルホン化物か らなる薄層を形成させたアニオン荷電型半透性複合膜 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、液状混合物の選択分 離、特に同様の分子量を有する電気的中性物質と荷電物 質との選択分離に有用なアニオン荷電型半透性複合膜に 関する。

[0002]

【従来の技術及びその問題点】一般に膜処理による溶 液、液体混合物等の液体状混合物から特定の成分を選択 的に透過させて分離、濃縮、精製を行う方法は、省エネ ルギープロセスであり広く実用に供されている。特に最 20 6379公報には、下記式 (B) の繰り返し単位 近、膜処理方法は、食品加工、医薬品工業、水処理など の各種分野に適用されている。

(但し、Phはパラフェニレン基)

※【0003】このような膜処理法において、中低分子 飍、即ち分子量が50~2000程度である成分を、種 10 々の分子量を有する液体状混合物の中から選択的に分離 すること(以下、分画ともいう)ができ、さらに同様の 分子量であっても荷電の有無により分離ができるとされ る荷電型半透性膜の開発に対する要望は強く、種々の研 究がなされている。そのひとつに、膜に負の電荷を固定 したアニオン荷電型半透性膜がある。

【0004】従来、アニオン荷電型半透性膜としては、 ポリスルホン、ポリエーテルイミド等のスルホン化物を 膜素材とした均一膜や不均一膜が知られている。例え ば、特開昭50-99973公報及び特開昭51-14 【化2】

を有するポリスルホンのスルホン化物よりなる半透膜を 30★応を行った場合は、該スルホン化物が水に対して可溶性 異方性の構造を有する限外濾過膜上に積層させてなる複 合半透膜が開示されている。しかしながら、このような。 ポリスルホンのピスフェノールA部の2つのベンゼン環 のうち、いづれか一方がモノスルホン化されたとき、か かるポリスルホンのスルホン化物は理論イオン交換容量 が1. 9m当量/樹脂gと低く、しかもイオン交換容量 が1. 5m当量/樹脂g以上となるようにスルホン化反★

の性状を示すため、水系溶液を処理することの多い半透 膜としての使用に耐えない。また、特公平2-5252 8号公報では、上記式 (B) の繰り返し単位を有するポ リスルホンよりなる異方性構造を有する限外濾過膜上 に、下記式(C)の繰り返し単位

[化3]

を有するポリスルホンのスルホン化物よりなる半透膜を 積層させてなる複合半透膜およびその製造方法が開示さ れている。しかしながら、このようなポリスルホンの2 つのエーテルに挟まれたベンゼン環がモノスルホン化さ れたとき、ポリスルホンのスルホン化物は理論イオン交 換容量が2. 4m当量/樹脂gであり充分ではなく、し

ようにスルホン化反応を行った場合は、該スルホン化物 が水に対して可溶性の性状を示すため、水性媒体を含む 溶液を処理することが多い半透膜として不適当であると 明記されている。さらに、これらの複合膜における膜の 有するスルホン酸基の効果は、親水性の向上による透過 流束の増加に留まっており、膜の固定電荷を利用したイ かもイオン交換容量が2.0m当量/樹脂g以上となる 50 オン性物質の分離を行うまでには至っていない。即ち、

3

これらの複合膜は、分画性能、透過流束、耐久性等の点 でユーザーの要求を満足させていないのが現状である。

*いては、下記式(A)の繰り返し単位 [化4]

【0005】一方、特公昭63-51174号公報にお*

0 基本企业 医外线性医外性

11/1

The Boundary $oldsymbol{ iny Ph+O-Ph-C-Ph-}$ which is the $oldsymbol{ iny A}$, which is given a given by $oldsymbol{ iny A}$ "我看着你的事,你我们最好的我们,我将我们的你的。""这一一大家,你的自己,你能不是你的<mark>我们,我的</mark>不需要为去

- 19 1 - 19 1 - 19 1 - 19 1 - 19 1 - 19 1 - 19 1 - 19 1 **(但し、P h はパラフェニレン基)**をよっていることがある。 19 1 - 19

を有するポリアリールエーテルケトンを濃硫酸にてスル。 ※ジメチルホルムアミドやN-メチルー2ーピロリドン等 ホン化してなる皮膜形成性のスルホン化ポリアリールエ 10 に溶解した後に、従来公知の相転換法(キャスト法)に ーテルケトン樹脂及びその製造方法が開示されている。 より製膜して得られる一枚ものの選択透過性膜である。 このようなポリアリールエーテルケトンの2つのエーテ そのため、これらの選択透過性膜は、選択活性層の緻密 ルに挟まれたペンゼン環がモノスルホン化されたとき、 化が充分でなく、前配した異方性構造を有する多孔質膜 温度 該ポリアリールエーテルケトンのスルホン化物は理論イニュニー上にポリスルホンのスルホン化物の半透膜を積層させた。 オン交換容量が2.6m当盤/樹脂gと非常に高く、し 複合化膜よりも、目標とする中低分子量領域での分面性 かも可成の量の水(例えば、自重の20重量%もの水)となる。 及び溶液の処理速度において劣るという問題がある。 を含んだ場合でさえもかなりの強度を保有することが特別に、【0006】したがって、本発明の目的は、上記した問 **徽として記載されており、限外濾過工程における膜素材 ※ 題点に鑑み、中低分子量領域での分面性に優れ、なおか ※ ※** として潜在的に有用であることが言及されている。またのでの透水性、耐久性に優れる半透性複合膜を提供することので た、特開平2-237628号公報あるいは特開平3-20 にある。また、本発明の他の目的は、イオン性の物質を 2 1 3 3 3 号公報においては、上記した式(A)の繰り 良好に分離し得るアニオン荷電型の半透性複合膜を提供。 返し単位を有するポリアリールエーテルケトンのスルボージ することにある。中華自己を基準を選出し、本来で、中国・中国 ン化物または酸スルホン化物と種々のポリスルホンとの いまた 【0007】に対応されて、サービーでは、サービーにはりには、サービーには、サービーには、サービーにはは、サービーには、サービーには、サービーには、サービーには、サービーには、サービ 混合物からなる選択透過性膜およびその製造方法が開示 【問題を解決するための手段】本発明によれば、異方性 されている。いづれもポリアリールエーテルケトンのス 準備造を有する多孔質膜の表面に、下記式 (A) 繰り返し ルホン化物単独または該スルホン化物と種々のポリスルはあず 単位 こう はいまちゃに 第二人を持て、ために、ため、これをおおからな ホンの混合物を非プロトン性有機溶剤であるN, N, 一※ は 【化5】 ロール ない かまな (2) 出版 でもまする は に と

(超過) 使用的 (原理 化生产性) 有关 精光 (多辨) (方

三多軍隊副首長四屆《董事書傳 图》 法的错误 计立主

1. 图 图 图 图 图 图 图 图 2 值 再 是 影 图 2 在 3 Q 。

The $P \in \mathcal{P}$ is the P = Q = Ph + Q + Q + Q = Ph + Q + Q

只是看着,我们是没有了,只要看着我们的一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个,我们也<mark>是</mark> プレンス もりを終え テスキのものがあるので (個し、Phはパラフェニレン基) カキマル ファーバー・バー・デー カーティ

が提供される。

膜は、特に少なくとも一方の表面に厚みが約5μm以下等等ポリエーテルイミド類が用いられる。 「第一会要会工度を会会 下、好ましくは1μm以下の緻密層を有し、かつ内部が 10009] 膜の形態は、平膜状、チュープラー膜状、 多孔性である異方性構造(非対称構造ともいう)であること、キャピラリー膜状、中空糸膜状など従来公知のものを、 り、一般に限外濾過膜に相当する性状を有する分離膜が 40 用途に合わせて所望の形態で利用できる。なお、平膜 10 10 11 用いられる。このような多孔質膜の素材は、相転換法には、状、チュープラー膜状の場合、補強のパッキング材とし より製膜可能な例えば、ポリスルホン類、ポリエーテルニュニーて、例えば織布、不織布、網などを用いて、機械的強度。 スルホン類、ポリイミド類、ポリエーテルイミド類、ポージンとおよび寸法安定性に優れた多孔質膜を得ることができ極い リアミド類、ポリフェニレンオキサイドにポリー2、 コー めて有効である。 コーディー・エーティー 対象の 対象の 関語を含む 6、一ジメチルフェニレンオキサイド、ポリフェニレン。 【0010】本発明によるアニオン荷電型半透性複合膜 100000 スルフィドなどの縮合系高分子。または例えば、酢酸セニュー の選択活性層となる薄層は、下記式 (A) の繰り返し単一。 ルロース、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコー名基本位 コラドギッショ 表達 しゃくとおきま オフラコ しゅうえかつ ル、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリフツ化ビニリティア(化6)・・エス・リーコキャンは注。これ音楽の主と影響に デンなどの重合系高分子にあるいは分相法とゾルーゲルを主導・ニースと呼び燃料と呼べて強い。場合は強力でも重要な行うに

を有するポリアリールエーテルケトンのスルホン化物かのは、法を組み合わせた方法により製膜可能な例えば、シリカン らなる薄層を形成させたアニオン荷電型の半透性複合膜の系、アルミナ系などの無機系セラミックスなどであり、 【0008】本発明の複合膜において基材となる多孔質系高分子が用いられ、特に好ましくはポリスルホン類、

O -O-Ph-O-Ph-C-Ph-

(4)

(A)

(但し、Phはパラフェニレン基)

よりなるポリアリールエーテルケトンのスルホン化物に より形成される。該ポリアリールエーテルケトンのスル ホン化物は、一般に前述の繰り返し単位Aを有するポリ アリールエーテルケトンを97%以上の濾硫酸中に加 え、常温にて数時間から数日間、好ましくは1~3日間 10 緩やかに攪拌することによって得られる。その際、反応 開始直後から2から5時間の間は反応容器を氷水等の冷。 却材を用いて反応温度を0℃以下に保つことにより初期 のスルホン化反応の速度を緩め、また反応熱による樹脂 の分解を抑えることは、均一なスルホン化物を得る手法 として有効である。また、溶媒となる濃硫酸にクロルス ルホン酸等の従来公知のスルホン化試薬を適量混合させ ことも、樹脂のスルホン化の効率を高める手法として有 効である。反応後、得られた粘稠な反応液を水中、ある いは氷水中に投じた後、洗浄に用いた水が中性になるま 20 で充分に水洗し、濾別することにより、スルホン化ポリ アリールエーテルケトン樹脂を得ることができる。原料 として用いるポリアリールエーテルケトンは粉末状、シ ート状あるいはペレット状のいづれでもよいが、 スルホ **本状が好ましい。また、原料として用いるポリアリール** エーテルケトンの分子量は、5,000~200,00 0、好ましくは10,000~50,000である。 上記した化学式(A)の繰り返し単位よりなるポリアリ ールエーテルケトンにおいて、二つのエーテル基に挟ま 30 テトラエチルプロピレンジアミン、N, N, N', N' れた芳香環のすべてがモノスルホン化されたとき、かか るポリアリールエーテルケトンのスルホン化物の理論イ オン交換容量は2.6m当量/樹脂gであるが、本発明。 において用いるポリアリールエーテルケトンのスルホン 化物は、イオン交換容量が0.5~2.5m当量/樹脂 gである。その理由はイオン交換容量が0.5m当量/ 樹脂g以下の場合、該スルホン化物は適当な有機溶媒に 溶解しないため製膜が著しく困難となり、一方、イオン 交換容量が2. 5m当量/樹脂g以上の場合、該スルホ ン化物は水溶性となるために水性媒体を含む液体を処理 40 することが多い半透膜としての使用に適さないためであ る。本発明で特に好ましく用いられるポリアリールエー テルケトンのスルホン化物は、イオン交換容量が1.8

【0011】 本発明においてポリアリールエーテルケト ンのスルホン化物が有するスルホン酸基は、式一SO。 Xで表され、ここでXは水索イオン、企属イオン類また は有機イオン類を示す。上記したポリアリールエーテル ケトンのスルホン化物を金属イオン含有水溶液で処理す れば、スルホン酸基を金属塩とすることができる。金属 60 造を有する多孔質膜を溶解しないからである。上記アル

イオンとしては、例えばナトリウムイオン、カリウムイ オン、リチウムイオン等の一価イオン、カルシウムイオ ン、マグネシウムイオン、パリウムイオン等の二価イオ ン、あるいはそれ以上の多価の金属イオンである。該ス ルホン酸基を一価の金属塩にするのは製膜の前後どちら でもかまわないが、多価の金属塩にするのは製膜の後で なければならない。該スルホン酸基を多価の金属塩にす ると、イオン架橋構造を形成するため見かけの分子量が 増加し、有機溶剤に溶解しない場合が多く製膜が著しく 困難となるためである。逆に、製膜後に該スルホン酸基 を多価の金属塩にすることにより、膜の分画性および耐 久性を向上させるさせることができ有用である。また、 有機イオン類、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウ ム、塩化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロ: ビルアンモニウム、臭化テトラプチルアンモニウム等の 1価の有機イオン類の水溶液で処理することにより、該 スルホン酸基を対応するアンモニウム塩とすることがで きる。このような一価の有機アミン類の水溶液で処理す ることによりアンモニウム塩となったスルホン酸基を有 ン化反応をより効率的に行うためには表面積の大きい粉 するポリアリールエーテルケトンは有機溶剤に溶け易く ---なるため、製膜前にかかる処理を施すことが推奨され る。さらに、製膜後に、例えば、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-- テトラエチルヘキサンジアミン等をヨウ化メチル、ヨ ウ化エチル等の4級化試薬を用いて4級化した1分子中 に4級化窒素原子を2つ以上有する多価の有機イオン化 合物を水またはヘキサン等の適当な有機溶剤に溶解した。 溶液で処理することにより、ポリアリールエーテルケト ンのスルホン酸基は対応するアンモニウム塩となり、該 多価有機イオン化合物により架橋構造を有することにな るため、多価の金属塩処理の場合と同様に膜の分画性お よび耐久性を向上させるさせることができ有用である。 【0012】本発明によるアニオン荷電型半透性複合膜 は、前記ポリアリールエーテルケトンのスルホン化物を

有機溶剤に溶解して製膜溶液とし、別に予め目詰め剤水 溶液に浸漬し、乾燥させた異方性構造を有する多孔質膜 上に、上記製膜溶液を塗布した後、溶剤を蒸発させるこ とにより製造することができる。

【0013】本発明における製膜溶液を調製するための 有機溶剤としては、アルコール類が好適に用いられる。 この溶剤は、一般にポリアリールエーテルケトンのスル ホン化物に対する溶解性に優れ、支持膜となる異方性構 7

コール類としては、メチルアルコール、エチルアルコーニ 詰め剤水溶液に置換した後、風乾あるいは必要に応じて ル、nープロピルアルコール、isoープロピルアルコ ール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジ エチレングリコール等を挙げることができる。特にメチャーでは、微孔を収縮させることなく多孔質膜を乾燥状態にす ルアルコールが前記ポリアリールエーテルケトンのスル ホン化物の溶解性に優れるばかりでなく、高揮発性である。のではないが、通常、0~100℃、好ましくは20~ るために好ましく用いられる。しかし、用いる前記ポリニュニ アリールエーテルケトンのスルホン化物のスルホン化度 および分子量によっては上記アルコール類に溶解しない か、または膨稠するのみの場合もあるが、このようなポ 10 に乾燥状態になったことを確認できれば特に制限されな リアリールエーテルケトンのスルホン化物も、上記アル コール類に少量の非プロトン性極性有機溶剤を添加して なる混合溶媒にはよく溶解する。非プロトン性極性有機 溶剤としては、例えばN-メチルー2ーピロリドン、ジ メチルスルホキシド、N,Nージメチルホルムアミド、できる。多孔質膜に製膜溶液を塗布する方法としては、 N,N-ジメチルアセトアミド等が好ましぐ用いられ ※ 例えば多孔質膜を製膜溶液上に浮かべる方法、多孔質膜 ※ ※ る。かかる混合溶剤において、非プロトン性極性有機溶・上に製膜溶液を流延する方法、製膜溶液をスプレーする 剤の混合割合は上記アルコール類100重量部について。 かぶ 方法、あるいは製膜溶液に一定時間浸渍する方法が挙げ 3 重量部以下、特に1 重量部以下にするのが好ましい。 ここられる。次いで、製膜溶液を塗布された多孔質膜は、製 ここ 非プロトン性極性有機溶剤が3重量部よりも多いとき、20、膜溶液の溶剤を一般に風乾によりほとんどを蒸発除去し は、製膜溶液を乾燥させた異方性構造を有する多孔質膜 これた後、必要に応じて加熱によって溶剤を完全に除去す これ 上に塗布したとき、この多孔質膜が溶解し、または膨潤 5000 の加熱温度は、通常150℃以下であり、好ましょ☆ 5000 で し、膜性能の良好な半透性複合膜を得ることが困難となる。 くは100~120℃である。 加熱に要する時間は、特 るからである。製膜溶液におけるポリアリールエーテル に制限されないが、通常1分から10時間あるいはそれ ケトンのスルホン化物の濃度は、この重合体の形成する。 以上であり、好ましくは5~60分の範囲である。 薄層の膜厚にも関係するが、通常、0.01~15重量 → 【0017】本発明により得られるアニオン荷電型半透 → □

【0014】製膜溶液が塗布される異方性構造をも有す る多孔質膜は、予め目詰め処理を行う必要がある。なぜ ケトンのスルホン化物が、多孔質膜中に浸透しポリアリ ールエーテルケトンのスルホン化物を凝固させたとき、 多孔質膜中の微孔を閉塞するからである。この目詰め処 が、通常0.01~5 μmの範囲にあるのが好ましい。 理は、通常、含水膜として得られる異方性構造を有する 合物からなる目詰め剤の水溶液に浸漬し、含水膜中の水 リールエーテルケトンのスルホン化物を溶解あるいは膨大・・・【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を示すが、

加熱して水を蒸発させ多孔質膜を乾燥させる。この処理 によって、多孔質膜の有する微孔内に目詰め剤を存在さ ることができる。その際の乾燥温度は特に制限されるも 80℃である。また、乾燥に要する時間は、通常、1分 から10時間であるが、目視により異方性構造を有する 多孔質膜の表裏の両面において目詰め剤水溶液が、均一

8

【0016】次いで、このような乾燥状態にある異方性 構造を有する多孔質膜上に前記製膜溶液を塗布し、溶剤 を蒸発除去して、本発明のアニオン荷電型半透性複合膜

%、好ましくは0.05~5重量%の範囲である。 (1997) 性複合膜におけるポリアリールエーテルケトンのスルホース ン化物に基づく薄層の厚みは、製膜溶液におけるポリア リールエーテルケトンのスルホン化物の濃度や、支持膜 なら、上記の製膜溶液に含まれるポリアリールエーテル 30 へのキャスト厚にもよるが、膜の透水速度を高くするに は薄い方がよく、膜の機械的強度を高めるには逆に厚い 方がよい。したがって、特に制限されるものではない Commence of the second [0018]

多孔質膜を、水溶性であり、かつ不揮発性である有機化 「効果」本発明の荷電型半透性複合膜では、膜の表面層 に存在するスルホン酸基の負電荷の作用により、分子量 と置換し、その後、水を蒸発させて乾燥させることによったあるいは分子径が同程度の荷電分子と非荷電分子とを含った。 り行われる。上記の目話め剤としては、例えばエチレン『音楽 有する溶液を濾過することにより、酸非荷電分子だけが『音楽』 グリコール、ジエチレングリコール。キリエチレングリュニュ透過し、資に荷電した分子が残留するとか正に荷電した。テ コールミプロピレングリコール、ブタンジオール、プリニ20』分子だけが透過し、非荷電分子が残留するというふうな。。。。 セリン、等の多価アルコール、または、例えば乳酸、ヒーミニ 分離が可能であるため、例えば蛋白質、ペプチドニアミニュニ ドロキシ酪酸等のヒドロキシカルボン酸が好ましく用い。一人酸等の生体物質の分離において極めて有効である。 られる。特に、本発明においては、製膜溶液中のポリア・キー 【0019】 ・ 中華 かったみ キャッカー スーカー カーカー

潤させない目詰め剤であるグリセリン、1; 4 = ブタン・・・ 本発明はこれらの実施例に限定されるものでない。 なきかっ ジオール、乳酸が好ましく用いられる。目詰め剤水溶液 お、実施例及び比較例に示す透水性は、東洋流紙製のバーニー の濃度は、通常1~90重量%の範囲であり、特に100mmm。ッチ式限外濾過装置(有効膜面積1.2.15 cm²)を用った。 【0015】上記した目詰め剤水溶液に含水状態にある。ことである。また溶質の透過性は、同じ装置を用いて、同じので 異方性構造を有する多孔質膜を浸潰し、微孔中の水を目 50 操作圧における所定の重量平均分子量を有する単分散ポーニ

A CONTRACTOR

リエチレングリコール (PEG) の水溶液 (濃度1,0 00ppm)を用いて測定し、この原液の体積が1/5 に達した際の阻止率(%)を下記式で算出した。その*

a – 14.28 A. 14 B. 1445 – 1.25 C. 1.39 Patr CH₃ 14 B. 1.45 C.

网络斯克德女物海海河 医二次线线 医二二二烷 经基金证券

*際、透過液及び阻止液の濃度は、ゲルパーミエーション クロマトグラフィーにより測定した。

O. 是物物、研究、自身、发展的、企业、数学等的。

LITTS ASSESSMENT OF THE THE

Open the second of the second the first second

3. 注:15. 1. 1. 1. 1. 2. 1. 1. 2. 1. 1. 2. 1. 1. 2. 1. 1. 2.

10

透過液の濃度 (ppm)

類止率 (%) = (1-—) ×100

阻止液の濃度 (ppm)

【0020】寒施例1

※下記式 (B) の繰り返し単位

(1) 異方性構造を有する多孔質膜の製造 ※

unitions (1986) is that in all in the book. # 2.10 2.12 - 32分字符号符号 医医皮质性脊髓上层点点

-O-Ph-C-Ph-O-Ph-S-Ph- (B) (B) (C) (C)

Burner of Address of the All the Annual yers the first simplestables that ${
m CH_3}$ by the ${
m CH_3}$

きょうとうなく A しょう Confession and A f (但し、Phはパラフェニレン語) A a confession and A fine and A fine

を有するUde 1ポリスルホン(ペレット状、アモコケ ミカルジャパン製、重量平均分子量35,000)30 g、ポリビニルピロリドンK-30(和光純蒸製、重量) 平均分子量10.000)5g、Nーメチルー2ーピロ **攪拌した後、粘度30ポイズの溶液を得た。次いで、こ** の溶液をガラス板上に約300μmの厚さで流延した 後、5℃の純水に浸漬して凝固させることにより、厚さ 約100μmのポリスルホン膜を得た。さらに、60℃ の温水に1時間の浸漬処理を行った。このポリスルホン 膜は、走査型電子顕微鏡により膜の断面の観察を行った ところ、膜の表層部に厚さ約2μmの緻密な構造を有す。

る層が確認され、その他の部分はいわゆる指状構造と呼食

STAND SERVICE MADE OF COLUMN SERVICE OF COMMENTS AND COME

PMM set with Mariable and a control of

★ばれる多孔質な層であった。

【0021】このポリスルホン膜について、純水の透過 流束を測定した結果、13401/m²・hrであっ た。また、重量平均分子量が21.0000であるPEG リドン1.50gよりなる混合物を室温において1.0時間 20 の単分散水溶液 (濃度1,000ppm) の透過性を測 定した結果、阻止率は99.1%であった。同様に、重 量平均分子量が2、000であるPEG水溶液の透過性 を測定した結果、阻止率は5.3%であった。 【0022】 (2) ポリアリールエーテルケトンのスル 下記式(A)の繰り返し単位

11.4. 医遗籍的《国志》、直接的《通路域图》、1.1. 1.1.

"相关"。在选举数据中对通道的提出数据条件。1960年至天人

Control was been Mittalled to the Control of the Control [/k 8]

(1) またられたでも、あたらには「・1・・・」とき (但し、Phはパラフェニレン基)とよってものかあるとおものを表現して

1. 企业分配的预告连续的第三级的 2. 6 mg / 2. 6 mg · 20、XX (1941年) 大大大连 5 5 4 5 美国建筑基础基础基础 (1941) with the property $\mathbf{\hat{r}}$ $\mathbf{\hat{r}$

を有するポリアリールエーテルケトン Victrex. 450P (粉末状、住友化学製) 20gを97%濃硫。 酸180gに加え、0℃にて緩やかに2時間攪拌した。 その後、温度を25℃に上げ、さらに46時間緩やかに 攪拌し、粘稠な反応液を得た。これを水中に徐々に投入 してポリアリールエーテルケトンのスルホン化物を凝固 させた。水にて洗浄を行い、洗浄液が中性になるまで、 40 繰り返し洗浄した後これを濾別した。その後、風乾し、 さらに60℃にて減圧乾燥を行った。日本を中央をは、日本とは

【0023】このようにして得られたポリアリールエー テルケトンのスルホン化物は、イオン交換容量が2.。1。 m当量/樹脂gであった。 または、おおお、ことにじょくらっ

【0024】(3)アニオン荷電型半透性複合膜の製造 上記ポリスルホン膜を目詰め材としてのグリセリンの1. 0%水溶液に (2.5℃)) 1時間浸渍し、次いで、約6 0℃の乾燥器内で30分間乾燥させた。次いで、上記ポーニー止率は92.3%であった。 リアリールエーテルケトンのスルホン化物をメチルアル。50 【0026】実施例2 「からら 第351年のまたときと主意をとって

コールに溶解して、1、0重量%に調製し、この溶液を 上記ポリスルホン膜上に約100μmの厚みに塗布し :: た。これを室温にて放置し、ほとんどの溶媒が蒸発した。 ことを確認した後、60℃の温度に5分間加熱して、本 発明によるアニオン荷電型半透性複合膜を得た。この得 られたアニオン荷電型半透性複合膜は、走査型電子顕微 鏡により膜の断面を観察した結果、ポリスルホン膜の緻 密層上に厚みが約1μmであるポリアリールエーテルケ トンのスルホン化物の薄層が観察された。

【0025】このアニオン荷電型半透性複合膜につい て、純水の透過流束を測定した結果、48.51/m² ・hrであった。また、重量平均分子量が2,000で あるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻 止率は99.0%であった。同様に、重量平均分子量が 960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻

海 网络特别人名英马利

计分类性制度 化电镀金属铁矿 NACES OF ARREST

1967、自己自身设施部分为3000多

7、 加州地区多洲南亚州州新州 ·骨骨 的复数原籍 医外籍 30.

医二氯甲基甲酚 计自电路通道

3.**%**等点点点,这种概念 5.6%的

一件编书,等增多特色

to Ambre 医喉 自己语言医囊病病 医乳毒

人智德的 [10] 中国的

化多铁矿 化异苯甲基苯基异苯基磺胺 (连攀红色) 网络人名英克德勒 不及为

医乳腺性 医克里氏 医隐虫 医乳腺 医外腺 1000年 1000年

12

実施例1において、目詰め剤水溶液として30%グリセ リン水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にしてアニ オン荷電型半透性複合膜を得た。

【0027】この半透性複合膜について、純水の透過流 束を測定した結果、49.81/m2・hrであった。 また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分 散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は98.6% であった。同様に、重量平均分子量が960であるPE G水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は91.6% であった。

【0028】実施例3

実施例1において、目詰め剤水溶液として10%乳酸水 溶液を用いた以外は、実施例1と同様にしてアニオン荷 電型半透性複合膜を得た。

【0029】この半透性複合膜について、純水の透過流* 表1

*東を測定した結果、48.71/m2・hrであった。 また、重量平均分子屋が2,000であるPEGの単分 散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は98.3% であった。同様に、重量平均分子量が960であるPE G水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は91.2% であった。

【0030】実施例4

実施例1において、製膜溶液における溶媒種及びポリア リールエーテルケトンのスルホン化物の濃度を種々変化 10 させた以外は、実施例1と同様にしてアニオン荷電型半 透性複合膜を得た。このようにして得られたそれぞれの アニオン荷電型半透性複合膜について、その膜性能を表 1に示す。なお、表1中の(比較例)は、実施例1にお いて製造したポリスルホン膜そのものである。

【表1】

| | | | | 44 |
|----------------------|--|-------------|-------------|------------|
| | 溶媒穲 | 到膜溶液凝胶 | 純水透過抗東 | 重量平均分子量 |
| | | 15 25 | 1.13 | 9600PEG |
| | | (重量%) | (1/m² · hr) | 阻止率 (%) |
| | メチルアルコール | 0.5 | 53.6 | 88.2 |
| "我们这个人 | | 2.5 | 46.2 | 91.5 |
| · 特别的 2000年高级的10 | #48.493 j | 5.0 | 1 Je. 11 | 有电路 医动物性 |
| 1000 A 1000 A 1000 | | 医多种种原物 | 43.1 | 91.5 |
| 国的基础基本 11150 | en e | 10.0 | 40.2 | 92.1 |
| 5.00 | エチルアルコール | .:0,.√5,⊹⊹ | 54.2 | 89.9 |
| | 1 119 | 图 [1.0] 图 | 48.9 | 90.5 |
| 医第四苯甲酚 特别 | 44 13 13 13 34 25 | 2.5 | 46.1 | 92.3 |
| 医多种腺素或作为毒 | | 5.0 | 42.3 | 92.6 |
| | nープロピルアルコー | 0.5 | 52.0 | 88.2 |
| | n | 1.0 | 49,2 | 90.1 |
| | · | 2.5 | 47.5 | 92.3 |
| 2000年度2000年 | 18 - 1 No. | 5.0 | 43.1 | 92.3 |
| are all the | isoープロピルアル | 0.5 | 53.2 | 89.6 |
| Arrest High NACH III | ⊐-1k | 1.0 | 49.2 | 91.3 |
| 1 189 VAR | Age provided | THE RESERVE | 1.70 | 化生物 医线线 医线 |
| Althorated parties | arrest a region of | 2.5 | 47.3 | 91.8 |
| , segen | process of the same | 5.0 | 44.3 | 92.2 |
| | (比較例) | .: | 1298.5 | 2.5 |

実施例1で得たアニオン荷電型半透性複合膜について、 ロー、果を表2に示す。これは、「自由はない、 中央、中国はないであ その負電荷の効果を調べるために、カチオン性物質であった。【表2】 (本語をおりません) まった ままん 美田 (本語 語言) ここれ る4級アンモニウム塩及びアニオン性物質である有機酸

会算性を発症を行す整くさいが、海来のシャルスの200

The National Application

,随此各种副体物中型,所以10分辨的"中型"的超速管 (1) 有集工资中间的"规划"(Historian Line),不是企业中销售

上門是實際的人物 \$P\$這一些事業中學歷的中華 医不够有效 经控制部件 计转换 医乳囊病 医皮肤小性静态 接着的 《密達斯翰尔伊泰尔 我能》 竹件在《李

医环状态 化二类构筑工作 "路路克"。在野发后里

一种维度素的超级性主持 人名英格兰

袋 医甲基铂铁 机灰蓝 化邻氯化

计图片文字 经海水净金

13 表2 14

| Γ | 溶質 | 分子量 | 溶液のpH | 阻止率 (%) | |
|---|-------------------------|-------|---------|---|--|
| Þ | テトラメチルアンモ | 110 | 5.7 | 0.2 | |
| 手 | ニウムクロライド | | | | |
| オ | テトラエチルアンモ | 166 | 5.6 | 0.6 | |
| ン | ニウムクロライド | ÷ | | 1 a 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 | and the state of t |
| 性 | テトラプロピルチルア | 222 | 5.6 | 1 9 | ina mipitophini, a Ma Malain Haranda Nakala |
| 物 | ンモニウムクロライド | # [| | | |
| 質 | | 278 | 5.5 | 2.0 | + 1919\$941 (1919 |
| | ニウムクロライド | \$. · | 91.52 L | .% | William Control |
| | in in the second second | Ti | И. | 11:11 | Language Carlos Andrews |
| = | 1. 12 | 90 | 2.1 | 88.5 | . De ve 45. a |
| ≯ | こはく酸 | 118 | 3.2 | 91.2 | |
| ン | りんご難 | 134 | 3.4 | 93.2 | |
| 蚀 | 酒 石 酸 | 150 | 3.6 | 94.5 | |
| 物 | くえん戦 | 182 | 3.7 | 96.1 | |
| 質 | er e jija | | (stal) | | |

【0032】 実施例6

490 火力 在中华。

awith Na

実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜を 0. 1 Nの塩化ナトリウム水溶液に室温で2時間浸漬 し、イオン交換反応により、該膜の有するスルホン酸基 の対イオンを水素イオンからナトリウムイオンに変え た。次いで、純水で充分に洗浄した。

【0033】この膜について、網水の透過流束を測定し た結果、49.81/m²・hrであった。また、重量 平均分子量が2,000であるPEGの単分散水液の透 30 過性を測定した結果、阻止率は97.6%であった。同 様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透 過性を測定した結果、阻止率は92.6%であった。

【0034】実施例7

実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜を 0. 1 Nの塩化カルシウム水溶液に室温で2時間浸漬 し、イオン交換反応により、該膜の有するスルホン酸基 の対イオンを水業イオンからカルシウムイオンに変え、 イオン架橋させた。次いで、純水で充分に洗浄した。

【0035】この膜について、純水の透過流束を測定し 40 【0040】実施例10 た結果、50.21/m²・h r であった。また、重量 平均分子量が2.000であるPEGの単分散水液の透 過性を測定した結果、阻止率は99.2%であった。同 様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透 過性を測定した結果、阻止率は95.5%であった。

【0036】実施例8

実施例?において得たカルシウム型のアニオン荷電型半 透性複合膜をメチルアルコールに室温で2時間浸漬し た。次いで、純水で充分に洗浄した。

た結果、48.51/m2 h r であった。また、重量 平均分子量が2,000であるPEGの単分散水液の透 過性を測定した結果、阻止率は98.2%であった。同 様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透 過性を測定した結果、阻止率は92.5%であった。

【0038】実施例9

実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜を 0. 1 Nの水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に室 温で2時間浸漬し、イオン交換反応により、該膜の有す るスルホン酸基の対イオンを水素イオンからテトラメチ ルアンモニウムイオンに変えた。次いで、純水で充分に 洗浄した。

【0039】この膜について、純水の透過流束を測定し た結果、47、51/m2・hrであった。また、重量 平均分子量が2,000であるPEGの単分散水液の透 過性を測定した結果、阻止率は98.8%であった。同 様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透 過性を測定した結果、阻止率は92.3%であった。

実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜を 0. 2 モルのN, N, N', N'-テトラメチルエチレ ンジアミンと 0. 1モルのヨウ化メチルを1Lの水に溶 解させた水溶液に室温で2時間浸漬し、イオン交換反応 により、該膜の有するスルホン酸基を該4級化有機イオー ンでイオン架橋させた。次いで、純水で充分に洗浄し

【0041】この膜について、純水の透過流束を瀕定し た結果、49.51/m2・hrであった。また、重量 【0037】この膜について、純水の透過流束を測定し 50 平均分子量が2,000であるPEGの単分散水液の透 過性を測定した結果、阻止率は99、4%であった。同 過性を測定した結果、阻止率は94、6%であった。

【0044】実施例12

架橋構造を有するアニオン荷電型半透性複合膜をメチル 【0048】この膜について、純水の透過流束を測定し アルコールに室温で2時間漫漬した。次いで、純水で充。 ※ た結果、48.61/m?。 hrであった。 また、重量 ※ ※ 分に洗浄した。

【0043】この膜について、純木の透過流束を測定し た結果、49.81/m2・hrであった。また、重量 10 様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透 平均分子量が2,000であるPEGの単分散水液の透 過性を測定した結果、阻止率は98.79%であった。同 20049】比較例1 2003 様に、重量平均分予量が960であるPEG水溶液の透 ジャー スルホン化ポリアリールエーテルケトンの半透膜を特開 ジャー 過性を測定した結果、阻止率は91~7%であった。 平2-23768公報に記載の方法に準じて製造した。

実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜つい デーアリールエーテルケトン18gを97%濃硫酸に加え、 て、その耐熱性を調べるために、95℃の熱水中に30歳歳 常温にて48時間緩やかに攪拌しながら反応させ、次い 分間浸漬し、純水の透過流束および重量平均分子量96 でこの反応液を水中に投入して、樹脂分を凝固させ、洗 っこ 0のPBGの阻止率を測定した。さらに、同様の処理を 冷液が中性になるまで充分に洗浄し、50℃にて乾燥さ 繰り返し行い、三同様の膜性能の測定を行った。その結果「効」せた。このようにして得られたポリアリールエーテルケット を表3に示す。

【表3】

表3

| | 箱水透過液束 | 黛 曼平均分子建 |
|------|-----------|-----------------|
| | | 9600PEG |
| | (1/m2·hr) | 阻止率 (%) |
| 未処理 | 48.5 | 92, 3 |
| 1回目 | 48.4 | 91.2 |
| 2回目 | 48.6 | 92.5 |
| 3回目 | 48.7 | 93.1 |
| 4回目 | 49.0 | 91.6 |
| 5回目 | 47.9 | 91.9 |
| 6回目 | 49.1 | 92.6 |
| 7回目 | 48.2 | 91.6 |
| 8回耳 | 48.6 | 92.3 |
| 9回目 | 49.1 | 91.5 |
| 10回目 | 48.9 | 92.4 |

【0045】 実施例13

実施例1において得られたアニオン荷電型半透性複合膜 の耐酸性を調べるために、25℃の0.5N塩酸に2日 間浸漬した。次いで、純水で充分に洗浄した。

【0046】この膜について、純水の透過流束を測定し た結果、47. 9 1/m2・h t であった。また、重畳 平均分子量が2、000であるPEGの単分散水液の透 過性を測定した結果、阻止率は98.6%であった。同 様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透 過性を測定した結果、阻止率は91.8%であった。

【0047】実施例14

様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透 実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜を2 5℃の耐塩基性を調べるために、0.5N水酸化ナトリ 【0042】実施例11 ウム水溶液に2日間浸漬した。次いで、純水で充分に洗

76

平均分子量が2、0.00であるPEGの単分散水液の透 過性を測定した結果、阻止率は98.9%であった。同 過性を測定した結果、阻止率は91.2%であった。

| *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | ** - 「一」 トンのスルホン化物はイオン交換容量が1.6ミリ当量。 **/樹脂gであった。次いで、該ポリアリールエーテルケー** トンのスルホン化物をNーメチルー2ーピロリドンに溶 解し、樹脂の濃度が20重量%の均一な製膜溶液を得、 これをガラス板上に180 mの厚さに流延し、直ちに 常温の塩化ナトリウム10重量%水溶液に浸渍し、膜を 得た。 化二氯化物 医电子

> 【0050】この膜について、純水の透過流束を測定し た結果、38.91/m²・h r であった。また、重量 30 平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の 透過性を測定した結果、阻止率は59%であった。同様 に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過 性を測定した結果、阻止率は32%であった。

【0051】比較例2

前記した式(B)の繰り返し単位を有するポリスルホン からなる異方性構造を有する限外濾過膜の表面に、前記 した式(C)の繰り返し単位を有するポリスルホンのス ルホン化物よりなる均質な半透膜を積層させた複合半透 性膜を特公平2-52528公報に記載の方法に準じて 製造した。

【0052】すなわち、まず式(C)の繰り返し単位よ りなるポリスルホンを製造するために、ヒドロキノン1 3.2gを攪拌器、窒素ガス導入管、水抜き管及び温度 計を備えたフラスコに入れ、これにスルホラン100m 1とキシレン50m1を加えた。マントルヒーターによ る加熱下に攪拌しながら、150℃で1時間還流を行 い、この際、水約3m1を抜き出した。次いで、温度を 110℃まで下げ、4,4'-ジクロルジフェニルスル ホン34.5gと炭酸カリウム20.7gを加えて重合 50 反応を開始した。155℃で50分間還流した後、50

分間の間に水を抜きながら、200℃まで昇温し、さら に、200~215℃で30分間還流を続けた。この反 応の間に抜き出された水量は3.6mlであった。次い で、反応液にスルホラン80mlを加え、100℃まで 降温し、ジクロルメタン20m1を加えた。このように して得た反応混合物を純水中に投じて、ポリスルホンを 凝固させ、一晩放量した。これを濾別し、ミキサーで粉 砕し、純水とイソプロピルアルコールで洗浄した後、8. 0℃の温度で6時間乾燥した。上記のようにして得た繰 り返し単位Cよりなるポリスルホン10gを97%機硫 10 酸80m1に加え、常温にて4時間緩やかに攪拌しなが ら反応させ、次いでこの反応液を水中に投入して、樹脂 分を凝固させ、洗浄液が中性になるまで充分に洗浄し、 50℃にて7時間真空乾燥させた。このようにして得ら れたポリスルホンのスルホン化物はイオン交換容量が 1. 9m当量/樹脂gであった。

【0053】また一方で、実施例1で得た式(B)の繰 り返し単位を有するポリスルホンからなる異方性限外流 過膜を80℃の温水中に1時間浸漬した後、25℃で1 0 重量%の1. 4 - ブタンジオール水溶液に1 時間浸渍 20 し、次いで、約60℃の乾燥器中に5分間放置して乾燥 人名英格兰人姓氏拉克 医电影电影 させた。

【0054】上記した式(C)の繰り返し単位を有する ポリスルホンのスルホン化物をエチレングリコールモノ メチルエーテル溶解し、1.0 重量%の均一な製膜溶液 を得、これを式(B)の繰り返し単位を有するポリスル ホンからなる異方性限外濾過膜上に塗布し、室温にて放

置して、ほとんどすべての溶剤を蒸発させて除去した 後、60℃で5分間加熱して、アニオン荷電型半透性複 合膜を得た。

78

【0055】このアニオン荷電型半透性複合膜につい て、純水の透過流束を測定した結果、19.71/m² ・h r であった。また、重量平均分子量が2,000で あるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻 止率は92.6%であった。同様に、重量平均分子量が 960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻 止率は82.8%であった。

[0056] 比較例3

比較例2で得られたアニオン荷電型半透性複合膜につい て、その負電荷の効果を調べるために、カチオン性物質 である4級アンモニウム塩及びアニオン性物質である有 機酸の水溶液 (濃度1000ppm) の透過試験を行っ た結果を表4に示す。

[表4]

裘4

The second of the subject to the first section 全体线管理家 医侧部 医手工 法国法院特别 医硫酸石

n din trata di 1900, di Germania di Germania di Albania (Albania) And the second state of the second state of

看是一点的音音点,直接点点 医内静脉扩展术 人名马克

A Commence of

| | | <u> </u> | | | |
|---|----------|-----------------------|----------------------------|-------|---------------------------------------|
| 11-4 - 21 (1-4) | { | 溶 質 | 分子量 | 溶液のpH | 阻止率 (%) |
| t 284 (204) | 70 | テトラメチルアンモ | 110 | 5.7 | 21.5 |
| | # | ニウムクロライド | | | 1: 1: 1: |
| Long to the State of the State | * | テトラエチルアンモ | 166 | 5.6 | 25.4 |
| Always and the | ש | ニウムクロライド | 4.4 TA 4 | | · |
| ្រាស់ គឺ គឺ ម៉ូន៉ា នេះ។ ប | 性 | テトラプロピルチルア | 222 | 5.6 | 27.4 |
| State of the Alberta State of the Alberta | 物 | ンモニウムクロライド | au Mháirean í Níomhaile | | |
| ARABAMINAN ARABAMI | 質 | テトラブチルアンモ | 278 | 5.5 | 29.5 |
| •• | | ニウムクロライド | | | |
| · . | ア | A A CONTRACT SERVICES | Part of the second | | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |
| neto i in traditione | = | RL BB | 90 | 2.1 | 60.4 |
| A Kiri, At harder | J. | 正 陆 〈 徽 | 118 | 3.2 | 63.5 |
| gradin in the second | <u>ر</u> | りんご酸 | 134 | 3.4 | 67.2 |
| 18.00 % | 侳 | a 5 b | 150 | 8,6 | 69.3 |
| an editor of Name asses | 物 | くえん酸 | 182 | 3.7 | 71.2 |
| 4 14 50 A.S. | | an i wakan i | | | Arma ara |

1511年表表示人类的企业工作。 英國 1966年,基督皇内长沙敦(1978年1984年)。[1976年 - 1 planta from a la la profita de la companya de la c 电压性系数操作 医多二特温度 改强的 医精体组 Proceedings of the second seco · "我还连正是这一一事的是否是这一场的人,主的原生的。"

2.3.

古いと しないとかい おお月締治。